

**SURFACE TREATMENT AGENT AND SURFACE TREATMENT MEMBRANE****Publication number:** JP11293150**Publication date:** 1999-10-26**Inventor:** OTA YOSHIHISA**Applicant:** SANYO CHEMICAL IND. LTD**Classification:****International:** C09K3/00; C09D4/06; C09D5/00; C09D161/00;  
C09D163/00; C09D175/04; C09D4/06; C09K3/00;  
C09K3/00; C09D4/06; C09D5/00; C09D161/00;  
C09D163/00; C09D175/04; C09D4/06; C09K3/00;  
(IPC1-7): C09D4/06; C09K3/00; C09D5/00;  
C09D161/00; C09D163/00; C09D175/04**European:****Application number:** JP19980114201 19980408**Priority number(s):** JP19980114201 19980408

Report a data error here

**Abstract of JP11293150**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hydrophilic surface treatment agent that has excellent hydrophilicity, causes no deterioration in hydrophilicity with time, and shows very excellent corrosion resistance, durability and processability. **SOLUTION:** This surface treatment agent comprises (A) a polyoxyalkylene polymer containing at least two active hydrogen atoms in its molecule, (B) an unsaturated polymerizable polymer containing at least two active hydrogens in its molecule, (C) a cross-linking agent containing at least two functional groups, (c1) a functional group reactive with the active hydrogen and/or (c2) a functional group becoming reactive with the active hydrogen by heating and (D) a solvent. In this case, the solubility parameter (SPA) of the component A is 9.0-9.4; the HLB value is 5.0-18.0; the number-average molecular weight is 1,500-1,000,000, while the difference of the solubility parameter of the component B (SPB) from that of the component A is  $\geq 3.0$ .

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-293150

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

Z

161/00

161/00

163/00

163/00

175/04

175/04

// C 0 9 D 4/06

4/06

審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-114201

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(22)出願日

平成10年(1998)4月8日

(72)発明者 太田 義久

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 表面処理剤および表面処理被膜

(57)【要約】

【課題】 親水性に優れ、経時的に親水性が劣化せず、耐食性、耐久性、加工性に非常に優れている親水性表面処理剤を提供する。

【解決手段】 分子内に少なくとも2個の活性水素を含有するポリオキシアルキレン系高分子化合物(A)、分子内に少なくとも2個の活性水素を含有する不飽和重合性高分子化合物(B)、活性水素と反応可能な官能基

(c1)および/または加熱により活性水素と反応可能となる官能基(c2)を分子内に少なくとも2個有する架橋剤(C)、および溶媒(D)からなる表面処理剤において、(A)の溶解度パラメーター(S<sub>PA</sub>)が9.0~9.4、HLB値が5.0~18.0、数平均分子量が1,500~1,000,000であり、かつ(B)の溶解度パラメーター(S<sub>PB</sub>)と(S<sub>PA</sub>)との差が3.0以上であることを特徴とする表面処理剤。

(3)

3

本発明のHLB値は小田法〔小田、寺田共著、「界面活性剤の合成と其応用」501頁、楨書店（1957）発行に記載〕によって算出される値である。

【0010】ポリオキシアルキレン系高分子化合物

(A)の数平均分子量は、通常1,500~1,000,000であり、好ましくは2,000~500,000である。1,000未満では経時的に親水性が悪化する場合があり、1,000,000を超えると塗布時の作業性が劣る。

【0011】ポリオキシアルキレン系高分子化合物

(A)が含有する活性水素は、特に限定はなく、たとえば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基などがあげられる。臭気性の点から、好ましくは、水酸基、カルボキシル基があげられる。

【0012】活性水素のポリオキシアルキレン系高分子化合物(A)への導入方法について、特に限定はなく、たとえば、分子内に少なくとも2個の活性水素を含有する化合物にアルキレンオキサイド付加させる方法で、末端に水酸基を導入した高分子化合物を合成できる。また、水酸基含有のポリオキシアルキレン系高分子化合物(A)をクロロ酢酸で処理することでカルボキシル基を導入した高分子化合物を合成できる。

【0013】本発明における分子内に少なくとも2個の活性水素を含有する不飽和重合性高分子化合物(B)は、被膜の密着性および親水性の付与の点から有用である。

【0014】本発明の不飽和重合性高分子化合物(B)は、不飽和ビニルモノマー(b-1)から誘導される化合物であり、不飽和ビニルモノマー(b-1)としては、たとえば①オレフィンモノマー(炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィン等)、②共役ジエンモノマー(ブタジエン、イソブレン等)、③ビニル芳香族モノマー(スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等)、④ビニルエステルモノマー(酢酸ビニル等)、⑤(メタ)アクリレート〔炭素数2~20のアルキル(メタ)アクリレート等〕、⑥(メタ)アクリル酸、⑦ビニルラクタム(N-ビニルピロリドン、3-メチル-N-ビニルピロリドン等)、⑧ビニルイミダゾール(N-イミダゾール、2-メチル-2-イミダゾール等)、⑨ビニルピリジン(N-ビニルピリジン等)；およびこれら2種以上の混合物があげられる。

【0015】不飽和重合性高分子化合物(B)が含有する活性水素は、特に限定はなく、たとえば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基などがあげられる。臭気性の点から、好ましくは、水酸基、カルボキシル基があげられる。

【0016】活性水素の不飽和重合性高分子化合物への導入方法について、特に限定はない。たとえば活性水素として、カルボキシル基を含有する不飽和ビニルモノマー(マレイン酸、無水マレイン酸など)、水酸基を含有

4

する不飽和ビニルモノマー〔(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど〕を、他の不飽和ビニルモノマーと共重合する方法、不飽和重合性高分子に有機過酸化水素系ラジカル重合開始剤(ターシャリブチルパーオキシラウレート、ターシャリブチルパーオキシアセテート等)を用いて活性水素含有の不飽和ビニルモノマーをグラフト重合する方法等で合成できる。

【0017】不飽和重合性高分子化合物(B)のHLB値は親水性付与の点から12.0以上であり、好ましくは、13.0以上である。

【0018】不飽和重合性高分子化合物(B)の数平均分子量は、通常1,500~1,000,000であり、好ましくは2,000~500,000である。1,000未満では経時的に親水性が悪化する場合があり、1,000,000を超えると塗布時の作業性が劣る。

【0019】不飽和重合性高分子化合物(B)の溶解度パラメーター(SPB)とポリオキシアルキレン系高分子化合物(A)の溶解度パラメーター(SPA)との差が3.0以上であることが好ましい。3未満では親水性が不良となる場合がある。

【0020】ポリオキシアルキレン系高分子化合物

(A)と不飽和重合性高分子化合物(B)の含有量の比率は特に限定されないが、 $[(A)/(B)]$ の重量比率で通常、95/5~5/95、好ましくは85/15~15/85である。

【0021】本発明における活性水素と反応可能な官能基(c1)および/または加熱により活性水素と反応可能となる官能基(c2)を分子内に少なくとも2個有する架橋剤(C)は、耐水性付与の点から有用である。

【0022】架橋剤(C)が、含有する官能基(c1)は、活性水素と反応可能な官能基であれば特に限定はなく、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、およびホルマリンを生じる官能基があげられる。

【0023】また、架橋剤(C)が、含有する官能基(c2)としては、加熱により活性水素と反応可能となる官能基であれば、特に限定はなく、たとえば加熱によりイソシアネート基、エポキシ基、およびホルマリンを生じる官能基があげられる。好ましくは、アミンイミド基〔1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミンイミド基等〕、アルキロールメチルアミド基(ブチロールメチルアミド基等)、ヒドロキシメチルアミド基、アルデヒド基、ブロックイソシアネート基(オキシムブロックイソシアネート、カプロラクタムブロックイソシアネート、フェノールブロックイソシアネート等)、ブロックエポキシ基(炭酸ブロックエポキシ基等)があげられる。さらに好ましくはアミンイミド基、アルキロールメチルアミド基、ヒドロキシメチルアミド基、およびアルデヒド基があげられる。

【0024】架橋剤(C)の分子中の官能基(c1)

(5)

7

## (1) 親水性

上記処理された各アルミニウム板のサンプルを、室温で流水中に8時間浸漬後、「80℃で16時間乾燥する」温熱サイクルを10回および20回繰り返した後、その対水接触角を測定した。なお、測定は水2 $\mu$ lを滴下し協和界面科(株)製のFACE-CA-Z型自動接触角計を用いた。

## 〔評価基準〕

- ◎; 接触角10°未満
- ; 接触角10°以上15°未満
- △; 接触角15°以上20°未満
- ×; 接触角20°以上

## 【0039】(2) 耐水性

上記処理された各アルミニウム板のサンプルを150mm×75mmの大きさに切り出し室温で流水中に150時間浸漬後、サンプルの重量変化を測定した。

## 〔評価基準〕

- ◎; 重量減10%未満
- ; 重量減10%以上15%未満
- △; 重量減15%以上20%未満
- ×; 重量減20%以上

## 【0040】(3) 耐食性

上記処理された各アルミニウム板のサンプルを150mm×75mmの大きさに切り出し、JIS-Z-2911の塩水噴霧試験法に準じて、720時間行い、被膜の\*

\*状態を観察した。

## 〔評価基準〕

- ◎; 変化なし
- ; 白濁
- △; 膨れ発生
- ×; さび発生

## 【0041】(4) 密着性

上記処理された各アルミニウム板のサンプルを湿潤条件(40℃、湿度98%RH)雰囲気中に48時間放置した後、水で湿らせたガーゼで30回こすった後の被膜の剥離の程度を観察した。

## 〔評価基準〕

- ◎; 剥離なし
- ; わずかに剥離
- ×; 全面剥離

## 【0042】(5) 加工性

上記処理された各アルミニウム板のサンプルを、6mm鋼球で荷重100gの条件で摩擦係数を測定した。なお、測定はPCS Instruments社製のHF R2型潤滑性・浸食試験性試験器を用いた。

## 〔評価基準〕

- ◎; 摩擦係数0.1未満
- ; 摩擦係数0.1以上0.2未満
- ×; 摩擦係数0.2以上

## 【0043】

〔本発明のポリオキシアルキレン系高分子化合物(A-1)～(A-4)と比較のためのポリオキシアルキレン系高分子化合物(HA-1)～(HA-4)〕

A-1: 両末端水酸基含有ポリオキシアルキレン

(三洋化成工業製ニューポールPE71 SP値=9.1

HLB値=5.3 数平均分子量2,280)

A-2: 両末端水酸基含有ポリオキシアルキレン

(三洋化成工業製ニューポールPE64 SP値=9.2

HLB値=9.5 数平均分子量2,920)

A-3: 両末端水酸基含有ポリオキシアルキレン

(三洋化成工業製ニューポールPE68 SP値=9.3

HLB値=15.5 数平均分子量8,750)

A-4: 両末端水酸基含有ポリオキシアルキレン

(三洋化成工業製ニューポールPE128 SP値=9.3

HLB値=15.9 数平均分子量12,540)

HA-1: 両末端水酸基含有ポリオキシアルキレン

(三洋化成工業製マグローボール20000 SP値=9.4

HLB値=18.9 数平均分子量20,000)

HA-2: 両末端水酸基含有ポリオキシアルキレン

(三洋化成工業製マグローボール4000 SP値=11.3

HLB値=20.1 数平均分子量4,000)

HA-3: 両末端水酸基含有ポリオキシアルキレン

(三洋化成工業製サンニックスPP1000 SP値=9.4

HLB値=5.0 数平均分子量1,000)

HA-4: 両末端水酸基含有ポリオキシアルキレン

(三洋化成工業製サンニックスPP2000 SP値=9.0

(7)

11

架橋剤 (C)		
組成 (モル%)		
	数平均	分子量
C-1	AMI/AA/MMA=30/30/40	4,800
C-2	MOA/AA/MMA=30/30/40	6,300

【0051】実施例1～10

\*

12

\* 表4に示す配合比の配合物を10重量%の水溶液とした表面処理剤を用い性能評価を行った。その結果を表6に示す。

【0052】比較例1～5

表5に示す配合比の配合物を10重量%の水溶液とした表面処理剤を用い性能評価を行った。その結果を表6に示す。

【0053】

【表4】

No.	(A)	(B)	(C)	配合重量比 (A)/(B)/(C)
実施例1	A-1	B-2	C-3	60/25/15
実施例2	A-2	B-2	C-3	60/25/15
実施例3	A-3	B-2	C-3	60/25/15
実施例4	A-4	B-2	C-3	60/25/15
実施例5	A-4	B-1	C-3	60/25/15
実施例6	A-4	B-3	C-3	60/25/15
実施例7	A-4	B-2	C-1	60/25/15
実施例8	A-4	B-1	C-2	60/25/15
実施例9	A-4	B-3	C-4	60/25/15
実施例10	A-4	B-2	C-3	25/60/15

【0054】

【表5】

(9)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
C 0 9 K 3/00

識別記号

F I  
C 0 9 K 3/00

R